# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C22C 38/00, 38/46, 38/44, C21D 6/00, 6/02

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/70107

**A1** (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

eintreffen.

23. November 2000 (23.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/CZ00/00035

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Mai 2000 (16.05.00)

(30) Prioritätsdaten:

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, EE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, LT, LV, MX, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

PV 1752-99

17. Mai 1999 (17.05.99) CZ

PLUS, A.S. [CZ/CZ]; 28. října 168, 709 00 Ostrava – Mar. Hory (CZ).

#### (72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FOLDYNA, Václav [CZ/CZ], U Prodejny 23, 705 00 Ostrava (CZ). PRNKA, Tasilo [CZ/CZ]; Květná 441, 736 21 Slavičín (CZ). JAKOBOVÁ, Anna [CZ/CZ]; Studentská 1771, 700 30 Ostrava (CZ). PURMENSKY, Jaroslav [CZ/CZ]; Stadická 1771, 700 30 Ostrava (CZ). PĚTROŠ, Kamil [CZ/CZ]; Mjr. Nováka 5, 705 00 Ostrava (CZ). SCHELLONG, Tomáš [CZ/CZ]; Hornická 1322/16 c, 735 64 Havířov (CZ).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): JINPO

(74) Anwalt: BURSIK, Milan; Plzenská 218, 150 00 Praha 5 (CZ).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(54) Title: STEEL FOR HEAT-RESISTANT AND/OR HIGH-TENSILE FORMED PARTS

(54) Bezeichnung: STÄHLE FÜR WARMFESTE UND/ODER HOCHFESTE UMFORMTEILE

#### (57) Abstract

The invention relates to a steel for heat-resistant and/or high-tensile strength formed parts, in particular, pipes, metal plates and forged pieces, with an increased heat-resistance up to 600 °C and increased plasticity and impact strength up to -60 °C and with the following chemical composition: carbon C = between 0.02 and 0.3 %, silicium Si = between 0.0 and 0.8 %, manganese Mn = between 0.0 and 2.0 %, chrome Cr = between 0.0 and 3.5 %, molybdenum Mo = between 0.0 and 1.5 %, vanadium V = between 0.02 and 0.8 %, niobium Nb = between 0.0 and 0.1 %, nickel = between 0.0 and 2.5 %, titanium Ti = between 0.0 and 0.1 %, phosphorous P = max. 0.05 %, sulphur S = max. 0.05 %, aluminium Al<sub>total</sub> = between 0.0 and 0.05 %, copper Cu = between 0.0 and 0.8, the remainder made up of iron Fe and nitrogen N. The inventive steel is characterised in that the total content of nitrogen N is determined by the following relation: N = (0.52)multiplied by Al + 0.29 multiplied by Ti + 0.075 multiplied by Nb + 0.005 to 0.07) %.

#### (57) Zusammenfassung

Stahl für warmfeste und/oder hochfeste Umformteile, insbesondere Rohre, Bleche und Schmiedestücke, mit erhöhter Warmfestigkeit bis zu 600 °C und erhöhter Plastizität bzw. Kerbschlagzähigkeit bis zu -60 °C mit chemischer Zusammensetzung: Kohlenstoff C = 0.02 bis 0,3 %, Silizium Si = 0,0 bis 0,8 %, Mangan Mn = 0,0 bis 2,0 %, Chrom Cr = 0,0 bis 3,5 %, Molybdän Mo = 0,0 bis 1,5 %, Vanadium V = 0.02 bis 0.8 %, Niob Nb = 0.0 bis 0.1 %, Nickel = 0.0 bis 2.5 %, Titan Ti = 0.0 bis 0.1 %, Phosphor P = max. 0.05 %, Schwefel S = max. 0,05 %, Aluminium Alinsg. = 0,0 bis 0,05 %, Kupfer Cu = 0,0 bis 0,8, Rest Eisen Fe und Stickstoff N, gekennzeichnet dadurch, dass der Gesamtgehalt von Stickstoff N durch folgende Beziehung gegeben ist: N = (0,52 mal Al + 0,29 mal Ti + 0,075 mal Nb + 0,005 bis 0,07) %.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
$\mathbf{BE}$	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Tsrael	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwc
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
$\mathbf{CZ}$	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	$\mathbf{SG}$	Singapur		

Stähle für warmfeste und/oder hochfeste Umformteile

Die Erfindung betrifft Stähle für Herstellung von warmfesten und/oder hochfesten Umformteilen mit erhöhter Plastzitität, z. B. Rohre, Bleche und Schmiedestücke, die in hoch beanspruchten Maschinebau-, Energetik - und Chemieeinrichtungen bei Temperaturen von -60°C bis +600°C arbeiten.

Warmfeste Umformteile, z. B. Kesselrohre, die bei erhöhten Temperaturen bis zu 600<sup>0</sup>C arbeiten, werden bisher entweder aus niedriglegierten Chrom-Molybdän-Vanadium-Stählen (CrMoV) oder aus Chrom-Molybdän-Stählen (CrMo) hergestellt. Die benutzten CrMoV-Stähle haben folgende chemische Zusammensetzung: C=0.08 bis 0,30%, Mn=0,4 bis 0,7%, Si=0,15 bis 0,4%, Cr=0,3 bis 1,7%, Mo=0,4 bis 1,2%, V=0,22 bis 0,7%, Al<sub>insg.</sub>= max.0,04%, P= max. 0,04%, S= max.0,04%, den Rest bildet Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen. Zu den Produktionsverunreinigungen gehörte auch Stickstoff, dessen Massenmenge sich im Bereich N=0,004 bis 0,013% befand, und zwar in Abhängigkeit vom benutzen Schmelzaggregat bei der Stahlerzeugung, die jedoch nicht genau spezifiert war. Bei der Herstellung des Produkts, z. B. Rohre, aus diesem Stahl, wird der Stahl warmverformt, bzw. kaltverformt und einer Wärmebehandlung unterzogen. Die Wärmebehandlung besteht im Normalisieren und Anlassen, oder im Härten und Anlassen. Bei der Erwärmung auf die Normalisierungs- oder Härtetemperatur, die sich zwischen ca. 900 und 1000°C bewegt, kommt es zur Auflösung der Karbide. es sollte aber nicht zur vollständigen Auflösung der Karbide und damit zur Grobkörnigkeit kommen. Zur gewünschten Ausscheidung der dispersiven Phase des Vanadium-Karbids kommt es insbesondere beim Anlassen des Stahls, das bei Temperaturen von 650° bis 740°C durchgeführt wird.

In der Praxis wurde festgestellt, daß bei Einhaltung der geforderten chemischen Zusammensetzung, inkl. Mikroreinheit und üblicher Wärmebehandlungsmethode, bei Produkten aus irgendwelchen Schmelzen eine feinkörnige Struktur entsteht und bei Produkten aus anderen Schmelzen beobachtet man eine grobkörnige Struktur,

-2-

was sowohl die Festigkeitseigenschaften als auch plastischen Eigenschaften negativ beeinflußt, die unmittelbar bei den Übernahmeprüfungen feststellbar sind. Die Produkte einer derartigen Schmelze sind dann unverwendbar, was die Wirtschaftlichkeit der Produktion wesentlich verschlechtert. Ebenfalls kann man bei Produkten aus irgendwelchen Schmelzen eine Dimensionsunbeständigkeit der ausgeschiedenen Karbide beobachten, was hauptsächlich die Zeitstandfestigkeit negativ beeinflußt. Diese Eigenschaft kann durch langzeitige Kriechbeständigkeit ermittelt werden, oder durch langzeitige Betriebsbeanspruchung bei erhöhten Temperaturen, es ist aber nicht möglich sie bei den Übernahmeprüfungen zu ermitteln.

Ähnliche Mängel entstehen auch bei Produkten mikrolegierten aus Hochfestigkeitsstählen, die durch Warmverformung, Kaltverformung bzw. hergestellt und event. bei Wärmebehandlung unterzogen werden mit folgender chemischen Zusammensetzung: C=0,08 bis 0,25 %, Si=0,0 bis 0,8 %, Mn=0,2 bis 1,8 % , Al  $_{insg.}$ =0,001 bis 0,04 %, Cr=0,0 bis 1,5 %, Mo= 0,0 bis 0,6 %, Nb = 0,0 bis 0,1 %, Ti = 0,00 bis 0,05 %, V = 0.0 bis 0,2 %, Cu = 0.0 bis 0,3 %, P = max. 0.03 %, S = max. 0.025 %, N = max. 0.015 % und den Rest bildet Fe und die unerläßlichen Produktionsverunreinigungen.

Beim thermomechanischen oder Normalisierungswalzen, bzw. bei der Wärmebehandlung durch Normalisieren der Produkte aus diesen Stählen, ist es erforderlich die Temperaturen und Dauer der Wärmewirkung, sowohl auch die Abkühlgeschwindigkeit nach dem thermomechanischen oder Normalisierungswalzen, bzw. nach der Wärmebehandlung sehr genau einzuhalten, denn sie sind für die Folgefestigkeit und plastischen Eigenschaften des Finalprodukts entscheidend. Bei einer schnellen gesteuerten Abkühlung kommt es zur Ausscheidung der feinen, in ihren Abmessungen beständigen und in der Struktur gleichmäßig verteilten Vanadium-Karbide und/oder der Niob-Karbide und diese Struktur ist für die geforderte Festigkeit und plastische Eigenschaften

unbedingt erforderlich. Sofern die Abkühlungsgeschwindigkeit und/oder die Dauer der termischen Wirkung während der Wärmebehandlung nicht eingehalten wird, kommt es infolge der großen Vergröberungsgeschwindigkeit des Karbids und /oder infolge der großen Auflösungsgeschwindigkeit der Karbide zur Bildung großen dimensionsunbeständigen unerwünschter und in der Struktur ungleichmäßig verteilten Partikeln der Vanadium-Karbide und/oder Niob-Karbide, und/oder zum Entstehen einer grobkörnigen Struktur. Ein Produkt mit dieser Struktur ist dann unverwendbar, weil es nicht die geforderten Festigkeitseigenschaften und plastischen Eigenschaften erfüllt. Die Nachteile dieser Stähle sind hohe Ansprüche an die Herstellungstechnologie inkl. Wärmebehandlung.

Die oben angeführten Nachteile beseitigt im wesentlichen Stahl für warmfeste und/oder hochfeste Umformteile, insbesondere Rohre, Bleche und Schmiedestücke, mit folgender chemischen Zusammensetzung: C=0,08 bis 0,25%, Si=0,0 bis 0,8%, Mn=0,0 bis 1,8%, Cr=0,3 bis 3,5%, Mo=0,0 bis 0,8%, V=0,04 bis 0,8%, Nb=0,0 bis 0,10% Ni=0,0 bis 2,5%, Ti=0,00 bis 0,05%, P=max.0,025%, S=max.0,025%, Al<sub>insg.</sub>=0,001 bis 0,04%, Cu=0,0 bis 0,3% und den Rest bildet Fe und die unerläßlichen Produktionsverunreinigungen, zu denen auch Stickstoff N gezählt wurde, dessen Wesen darin besteht, daß der Stickstoffgesamtgehalt im Stahl in Massenprozenten durch folgende Beziehung gegeben ist:

N = (0.52 mal Al + 0.29 mal Ti + 0.075 mal Nb + 0.005 bis 0.07)%

Umformprodukte aus derartigem Stahl weisen nach dem Normalisieren und Anlassen, oder nach dem Härten und Anlassen, oder nach dem Normalisieren, oder nach dem Normalisierungswalzen, oder nach dem thermomechanischen Walzen immer, ohne Ausnahme, eine gleichmäßige feinkörnige Struktur mit Vanadium-Karbonitriden auf und damit auch eine hohe Festigkeit bzw. Warmfestigkeit und Plastizität bei verringerten, normalen und erhöhten Temperaturen. Es kommt also nicht mehr zu ökonomischen Verlusten und

Ausschuß, der früher durch die nicht garantierte Qualität Produkte der verursacht wurde. Die garantierte Feinkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Korngröße erzielt man dadurch, daß es beim Normalisieren und Anlassen oder Härten und Anlassen, bzw. Normalisieren nicht zur vollständigen Auflösung der Ausscheidungen des Vanadiumkarbides kommt, welche das Wachsen der Körner verursachte, da Vanadium mit Stickstoff schwerer löslichen Vanadium-Karbonnitride bildet. Vanadium-Karbid würde sich bei den gleichen Bedingungen vollkommen auflösen und es würde zur Grobkörnigkeit kommen. Die garantierte Feinkörnigkeit und Gleichmäßigkeit des Korns beim Normalisieren bzw. thermomechanischen Walzen wird dadurch daß erreicht, die Vergröberungsgeschwindigkeit der Grobkornbildung des Vanadium-Karbonitrids geringer ist als die Vergröberungsgeschwindigkeit des Vanadium-Karbids, so daß die disperse Phase des Vanadium-Karbonnitrids in einer feineren und in ihren Abmessungen beständigeren Form ausscheidet. Eine Folge dessen ist ebenfalls die Verbesserung der warmfesten Eigenschaften. Es kann berechtigt angenommen werden, daß die Zeitstandfestigkeit des Vanadium-Karbonitrid enthaltenen Stahls höher als bei Stählen ist, die mit Vanadium-Karbid verfestigt sind.

Für die Produktion von warmfesten Umformteilen, die bei Temperaturen bis zu 600°C mit erhöhter Warmfestigkeit in Temperaturintervallen von 500°C bis 600°C arbeiten und dies bei hoher Plastizität bei normalen und erhöhten Temperaturen, ist es vorteilhaft niedriglegierten CrMoV-Stahl mit folgender chemischen Zusammensetzung zu verwenden: C=0,08 bis 0,25%, Mn=0,00 bis 0,7%, Si=0,00 bis 0,4%, Cr=0,4 bis 1,7%, Mo=0,2 bis 1,2%, V=0,2 bis 0,7%, Alinsg.=0,0 bis 0,025%, P=max. 0,025%, S=max.0,025%, N=(0,52 mal Gehalt Aling.+ 0,29 mal Gehalt Ti + 0,005 bis 0,07)%, den Rest bildet Fe und die unerläßlichen Produktionsverunreinigungen.

Umformprodukte aus derartigem Stahl weisen nach dem Normalisieren und Anlassen, oder nach dem Härten oder Anlassen immer ohne Ausnahme eine gleichmäßige feinkörnige Struktur mit Vanadium-Karbonitriden auf und damit auch eine hohe Festigkeitsgrenze bzw. Warmbeständigkeit und Plastizität bei normalen

und erhöhten Temperaturen. Es kommt also nicht mehr zu ökonomischen Verlusten und Ausschuß, der früher durch die nicht garantierte Qualität der Produkte verursacht wurde. Die garantierte Feinkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Korns erzielt man dadurch, daß es beim Normalisieren und Anlassen oder Härten und Anlassen, nicht zur vollständigen Auflösung der Ausscheidung des Vanadiums kommt, welche das Wachsen der Körner verursachte, da Vanadium mit Stickstoff schwerer löslichen Vanadium-Karbonitride bildet. Vanadium-Karbid würde sich bei den gleichen Bedingungen vollkommen auflösen und es würde zur Grobkörnigkeit kommen. Außerdem verbessern sich die warmfesten Eigenschaften, weil die Vergröberungsgeschwindigkeit des Vanadium-Karbis annähernd 20x höher ist als die Vergröberungsgeschwindigkeit des Vanadium-Karbonitrids. Es kann berechtigt angenommen werden, das die Zeitstandfestigkeit des Vanadium-Karbonitrid enthaltenen Stahls höher als bei Stählen ist, die mit Vanadium-Karbid verfestigt sind.

Für die Produktion von Hochfestigkeitsteilen mit abgestufter Streckgrenze von 340 MPa bis 690 MPa, bei denen bei erhöhter Festigkeit gleichzeitig eine erhöhte Plastizität bzw. Kerbschlagzähigkeit mit Garantie bis zu -60° C, Beständigkeit gegen Sprödigkeitsverletzung und dynamische Beanspruchung, sowie auch Kriechbeständigkeit mit Garantie der Zeitstandfestigkeit bei Temperaturen bis zu 500°C gefordert ist, ist es vorteilhaft mikrolegierten Stahl mit folgender chemischen Zusammensetzung zu benutzen: C=0,04 bis 0,22%, Mn=0,2 bis 1,7%, Si=0,00 bis 0,8%, Nb=0,02 bis 0,06 %, V=0,04 bis 0,12%, Al=0,02 bis 0,06%, Cr=0,0 bis 1,5%, Cu=0,0 bis 0,3%, Mo=0,0 bis 0,7%, Ni=0,0 bis 2,5%, Ti=0,0 bis 0,05%, wobei Nb+Ti+V nicht 0,22% übersteigen, P=0,0 bis 0,025%, S=0,0 bis 0,025%, N= (0,52 mal Gehalt Al<sub>Insg</sub> + 0,29 mal Gehalt Ti + 0,075 mal Gehalt Nb + 0,005 bis 0,07)%, Rest Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

Umformprodukte aus derartigem Stahl weisen nach dem Normalisieren, oder Normalisierungswalzen, oder thermomechanischen Walzen immer ohne Ausnahme eine gleichmäßige feinkörnige Struktur mit Vanadium-Karbonitriden auf und damit

auch eine hohe Streckgrenze, Zugfestigkeit bzw. Zeitstandfestigkeit und Plastizität bei verringerten, normalen und erhöhten Temperaturen Es kommt also nicht mehr zu ökonomischen Verlusten und Ausschuß, die früher durch die nicht garantierte Qualität der Produkte verursacht wurden. Die garantierte Feinkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Korngröße beim Normalisierungswalzen bzw. thermomechanischen Walzen erzielt man dadurch, daß die disperse Phase des Vanadium-Karbonnitrids in einer feineren und in der dimensionebeständigeren Form ausscheidet. Die garantierte Feinkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Korngröße erzielt man dadurch, daß es beim Normalisieren nicht zur vollständigen Auflösung der Vanadium-Karbonitride kommt, weil Vanadium mit Stickstoff schwerer lösliche Vanadium-Karbonitride bildet. Vanadium-Karbid würde sich bei den gleichen Bedingungen vollkommen auflösen und es würde zur Grobkörnigkeit kommen. Es kann berechtigt angenommen werden, daß die Zeitstandfestigkeit des Vanadium-Karbonitrid enthaltenen Stahls höher als bei Stählen ist, die mit Vanadium-Karbid verfestigt sind.

- 6 -

## Beispiele der Durchführung der Erfindung

#### Beispiel 1

Zur Herstellung des hoch beanspruchten Rohres, das für den Betrieb bei Temperaturen bis zu 600°C bestimmt ist, wurde Stahl laut CSN 41 5128 mit folgender chemischer Zusammensetzung benutzt:

C=0,12 %, Mn=0,56 %, Si=0,58 %, Cr=0,64 %, Mo=0,43%, V=0,25%, Al $_{insg}$  =0,031 %, P=0,008 %, S=0,009 %, N= 0,0116, Cu, 0,09 %, Ti=0,02 %, Ni=0,12 %, As=0,008 %, Sb=0,003 %, Sn=0,004 %, der Rest ist Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

Das Rohr mit Abmessungen von Ø 273 x 20 mm wurde warmgewalzt und einer normalen Wärmebehandlung unterzogen, d.h. Normalisieren (960°C/Luft) und Anlassen (720° C/Luft). Nach dieser Wärmebehandlung wies das Rohr ungeeignete mechanische Eigenschaften auf, die in Tabelle I in der

Zeile 1 angeführt sind, und zwar deswegen, weil der Stickstoffgehalt im Stahl N=0,0116 % niedriger war, als er durch die Bedingung der Erfindung festgelegt ist, d.h.:  $N=(0.52 \times 0.031 + 0.29 \times 0.02 + 0.05)\% = 0.0269 \%$ .

Ein Rohr aus einer derartigen Schmelze ist für den gegebenen Zweck unverwendbar.

### Beispiel 2.

Für die Herstellung des gleichen Rohrs wurde Stahl laut Norm CSN 41 5128 mit folgender chemischen Zusammensetzung benutzt:

C=0,13 %, Mn=0,54 %, Si=0,27 %, P=0,018 %, S=0,015 %, Cr=0,73 %, Mo=0,46%, V=0,25%, Al<sub>insg</sub> =0,005 %, Cu, 0,08 %, Ti=0,002 %, Ni=0,13 %, As=0,008 %, Sb=0,005 %, Sn=0,004 %, N=0,0132 %.

Das Rohr  $\varnothing$  273 x 20 mm aus diesem Stahl wies nach der vollständig übereinstimmenden Behandlung wie im Beispiel 1, den Anforderungen entsprechende mechanische Eigenschaften auf, die in Tabelle 1 in der Zeile 2 angeführt sind, und zwar weil der Stickstoffgehalt N=0,0132% der Erfindungsbedingung des Stickstoffgehalts N>(0,52 x 0,05 + 0,29 x 0,002 + 0,005)% = 0,0082 % entspricht.

Die mechanischen Eigenschaften und die Kerbschlagzähigkeit des Rohrs aus diesem Stahl entsprechen voll den geforderten Werten.

Tabelle I

Chemis	che Zusar	nmensetz	ung in Ma	assenpro	zent			Mechanische Eigenschafte			
								Rp <sub>02</sub>	Rm	KCV	
Bsp.	С	Cr	Мо	٧	Ti	Alinsg	N	Mpa		J/cm <sup>2</sup>	
1	0,12	0,64	0,43	0,25	0,02	0,31	0,0116	446	591	20	
2	0,13	0,73	0,46	0,25	0,002	0,005	0,0132	460	601	213	

wobei: R<sub>p02</sub> die Streckgrenze bei 20°C

R<sub>m</sub> die Zugfestigkeit bei 20°C

KCV die Kerbschlagzähigkeit bei 20°C ist.

Für die Herstellung von hochfesten Dieselrohren, die bei Temperaturen bis zu - 20°C arbeiten, wurde Stahl laut amerikanischer Norm API 5L in Qualität X60 benutzt, von dem eine erhöhte Festigkeit bei gleichzeitig erhöhter Plastizität bzw. Kerbschlagfähigkeit mit Garantie bis zu - 20°C und die Beständigkeit gegen Sprödigkeitszerstörungen und dynamische Beanspruchung gefordert wurde. Die chemische Zusammensetzung dieser Stahl wurde:

C=0,13 %, Si=0,16 %, Mn=0,59 %, Cr=0,011 %, Cu=0,015 % Mo=0,02%, Nb=0,04 %, Ni=0,12 %, Ti=0,01 %, V=0,05%,  $Al_{insg}$  =0,017 %, P=0,018 %, S=0,011 %, N= 0,009 %, Rest Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

Das Rohr mit Abmessungen  $\varnothing$  457 x 25 mm wurde gesteuert warmgewalzt mit Nachwalztemperatur von ca 900°C und mit Wasserbrause abgekühlt und anschließend mit Erhitzung auf 870°C für eine Dauer von ca. 40 Minuten kalibriert und nach der Kalibrierung wurde es mit Luft gekühlt.

Nach dieser Bearbeitung wies es ungenügende Werte der Streckgrenze und Zugfestigkeit auf, weiterhin eine niedrige Plastizität und große Streuung der Schlagarbeit bei einer Temperatur von - 20°C (siehe Werte in Zeile 3 in der Tabelle II) und zwar deswegen, weil der Stickstoffgehalt im Stahl N=0,009 % niedriger war, als durch die Bedingung der Erfindung festgelegt ist, d.h.:

 $N=(0.52 \times 0.017 + 0.29 \times 0.01 + 0.075 \times 0.04 + 0.005 \text{ bis } 0.07)\% = 0.0198 \%$ 

#### Beispiel 4

Für die Herstellung des gleichen Rohrs wurde Stahl laut amerikanischer Norm API 5L in Qualität X60 mit folgender chemischen Zusammensetzung benutzt:C=0,14 %, Si=0,18 %, Mn=1,15 %, Cr=0,23 %, Cu=0,17 % Mo=0,003, Nb=0,039 %, Ni=0,12 %,Ti=0,00 %, V=0,05%, Al<sub>insg</sub> =0,015 %, P=0,015 %, S=0,007 %, N= 0,017, Rest Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

WO 00/70107

PCT/CZ00/00035

Das Rohr Ø 508 x 25 mm wies nach der vollständig übereinstimmenden Behandlung wie im Beispiel 3, den Anforderungen entsprechende mechanische Eigenschaften auf, die in Tabelle II in der Zeile 4 angeführt sind, und zwar weil der Stickstoffgehalt im Stahl N=0,017% die Erfindungsbedingung erfüllte:

- 9 -

 $N=(0.52 \times 0.015 + 0.29 \times 0.00 + 0.75 \times 0.039 + 0.005 \text{ bis } 0.07)\% = 0.0158\%.$ 

Tabelle II

Chen	nische	e Zusa	mme	ensetzi	ung in	Mass	enpro	zent			-			Mecha Eigens	nische schafte	
	-						_	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						Rt <sub>05</sub>	Rm	ΚV
Bsp.	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Cu	Nb	Ti	Alinsg	V	N	M	a	J
3	,13	,95	,16	,018	,011	,11	,12	,15	,04	, <del>0</del> 1	,017	,05	,009	<del>343</del>	495	65,2 40,3 62,2
4	,14	1,15	,18	,015	,007	,23	,12	,17	,039	, <del>00</del>	,15	,05	,0 <del>17</del> _	428	560	132,2 129,7 130,9

wobei: Rtos die Streckgrenze bei 20°C

R<sub>m</sub> die Zugfestigkeit bei 20°C

KV die Kerbschlagzähigkeit bei – 20°C ist.

Wie aus Tabelle I, bzw. Tabelle II hervorgeht weist der Stahl mit modifiziertem Stickstoffgehalt laut Beispiel 2 wesentlich bessere mechanische Eigenschaften als der Stahl ohne modifizierten Stickstoffgehalt laut Beispiel 1 auf. Das gleiche gilt für den Stahl mit modifizierten Stickstoffgehalt laut Beispiel 4 im Vergleich mit dem Stahl laut Beispiel 3.

Der Grund für diese markanten Unterschiede ist die unterschiedliche Struktur und Korngröße zwischen den Stählen laut Beispiel 1 und 3 im Vergleich mit Stählen laut Beispiel 2 und 4.

- 10 -

Bei den Stählen laut Beispiel 1 und 3, bei denen der Stickstoffgehalt geringer ist als die Bedingung laut vorgelegter Erfindung festlegt, und zwar N=(0,52 x Al + 0,29 x Ti + 0,075 x Nb + 0,005 bis 0,07)%, tritt Vanadium und/oder Niob in Form von Vanadium-Karbid bzw. Niob-Karbid auf. Diese Karbide, die sich schneller als Karbonitride auflösen, verursachen bei der Wärmebehandlung des Produkts, d.h. beim Normalisieren, oder Härten und Anlassen, oder bei der thermomechanischen Verformung bei Temperaturen über A<sub>c3</sub>, das Wachsen der Körner. Daher entsteht eine grobkörnige, ungleichmäßige Stahlstruktur, die die oben beschriebenen ungenügenden Parameter zur Folge hat.

Sofern sich im Stahl die Stickstoffmenge befindet, die durch die Bedingung laut Erfindung gegeben ist, beinhaltet der Stahl keine Vanadium- bzw. Niobkarbide, sondern nur Vanadium - bzw. Niobkarbonitride, die sich bei der angeführten Wärmebehandlung nicht auflösen und damit die Grobkornbildung verhindern.

Die Stähle laut vorgelegter Erfindung sind für die Produktion von Umformteilen geeignet, von denen eine erhöhte Warmfestigkeit und hohe Festigkeit bei gleichzeitig erhöhter Plastizität gefordert wird und die hauptsächlich in hochbeanspruchten Maschinenbau-, Energetik- und Chemieeinrichtungen , z. B. als Kesselrohre, Bleche und Schmiedestücke verwendet werden.

WO 00/70107

## - 11 -

# **PATENTANSPRÜCHE**

1. Stahl für warmfeste und/oder hochfeste Umformteile, insbesondere Rohre, Bleche und Schmiedestücke, mit erhöhter Warmfestigkeit bis zu 600 °C und erhöhter Plastizität bzw. Kerbschlagzähigkeit bis zu – 60°C, mit chemischer Zusammensetzung: Kohlenstoff C=0,02 bis 0,3%, Silizium Si =0,0 bis 0,8%, Mangan Mn = 0,0 bis 2,0%, Chrom Cr= 0,0 bis 3,5%, Molybdän Mo = 0,0 bis 1,5%, Vanadium V=0,02 bis 0,8 %, Niob Nb =0,0 bis 0,1%, Nickel = 0,0 bis 2,5%, Titan Ti = 0,0 bis 0,1%, Phosphor P = max. 0,05%, Schwefel S = max. 0,05%, Aluminium Al<sub>insg.</sub> = 0,0 bis 0,05%, Kupfer Cu = 0,0 bis 0,8, Rest Eisen Fe und Stickstoff N, gekennzeichnet dadurch, daß der Gesamtgehalt von Stickstoff N durch folgende Beziehung gegeben ist:

N = (0.52 mal Al + 0.29 mal Ti + 0.075 mal Nb + 0.005 bis 0.07)%

- 2. Stahl für warmfeste Umformteile gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende chemische Zusammensetzung:Kohlenstoff C=0,05 bis 0,3%, Mangan Mn = 0,01 bis 1,2%, Silizium Si =0,0 bis 0,8%, Chrom Cr= 0,3 bis 3,5%, Molybdän Mo = 0,2 bis 1,5%, Vanadium V = 0,1 bis 0,8 %, Aluminium Al<sub>insg.</sub> = 0,0 bis 0,05%, Phosphor P = 0,0 bis 0,05%, Schwefel S = 0,0 bis 0,05%, Stickstoff N = (052 mal Al + 0,29 mal Ti + 0,005 bis 0,07)%, den Rest bildet Eisen Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.
- 3. Stahl für hochfeste Umformteile gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende chemische Zusammensetzung: Kohlenstoff C=0,02 bis 0,3%, Mangan Mn = 0,2 bis 1,7%, Silizium Si =0,0 bis 0,8%, Niob Ni = 0,02 bis 0,1 %, Vanadium V = 0,02 bis 0,3 %, Aluminium Al<sub>insg.</sub> = 0,0 bis 0,06%, Chrom Cr= 0,0 bis 2,5%, Kupfer Cu = 0,0 bis 0,8%, Molybdän Mo = 0,0 bis 1,0%, Nickel Ni = 0,0 bis 2,5% Titan Ti = 0,0 bis 0,1%, wobei der Gesamtgehalt von Niob Nb, Titan Ti und Vanadium V nicht 0,3% übersteigt, Phosphor P = 0,0 bis 0,05%, Schwefel S = 0,0 bis 0,05%, Stickstoff N = (052 mal Al + 0,29 mal Ti + 0,075 mal Nb + 0,005 bis 0,07)%, den Rest bildet Eisen Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/CZ 00/00035 CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER PC 7 C22C38/00 C22C C22C38/46 C22C38/44 C21D6/00 C21D6/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C C21D IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X US 5 876 521 A (KOO JAYOUNG ET AL) 1-3 2 March 1999 (1999-03-02) claims 1-7 column 3, line 25 -column 8, line 52 χ DE 21 44 325 A (MIM COMB SIDERURG GALATI) 1-3 15 March 1973 (1973-03-15) page 1, paragraph 1 -page 7, paragraph 4 X PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 1-3 vol. 1998, no. 09, 31 July 1998 (1998-07-31) -& JP 10 102197 A (NKK CORP), 21 April 1998 (1998-04-21) abstract -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. ° Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such doc ments, such combination being obvious to a person skilled document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 18 September 2000 26/09/2000

2

Fax: (+31-70) 340-3016

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,

Authorized officer

Vlassi, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In atlonal Application No
PCT/CZ 00/00035

0.46	Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT							
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 November 1997 (1997-11-28) -& JP 09 184043 A (NIPPON STEEL CORP), 15 July 1997 (1997-07-15) abstract	1-3						
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29 September 1995 (1995-09-29) -& JP 07 126797 A (NIPPON STEEL CORP), 16 May 1995 (1995-05-16) abstract	1-3						

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. \_stional Application No PCT/CZ 00/00035

Patent document cited in search repor	t	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5876521	А	02-03-1999	US 5545269 A US 5900075 A BR 9509968 A CA 2207382 A CN 1168700 A EP 0796352 A JP 10509768 T WO 9617964 A	13-08-1996 04-05-1999 25-11-1997 13-06-1996 24-12-1997 24-09-1997 22-09-1998 13-06-1996
DE 2144325	Α	15-03-1973	NONE	
JP 10102197	Α	21-04-1998	NONE	
JP 09184043	Α	15-07-1997	NONE	
JP 07126797	Α	16-05-1995	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

.atlonales Aktenzeichen PCT/CZ 00/00035

a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C22C38/00 C22C38/46

C22C38/44

C21D6/00

C21D6/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C22C C21D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
US 5 876 521 A (KOO JAYOUNG ET AL) 2. März 1999 (1999-03-02) Ansprüche 1-7 Spalte 3, Zeile 25 -Spalte 8, Zeile 52	1-3
DE 21 44 325 A (MIM COMB SIDERURG GALATI) 15. März 1973 (1973-03-15) Seite 1, Absatz 1 -Seite 7, Absatz 4	1-3
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 09, 31. Juli 1998 (1998-07-31) -& JP 10 102197 A (NKK CORP), 21. April 1998 (1998-04-21) Zusammenfassung	1-3
	US 5 876 521 A (KOO JAYOUNG ET AL) 2. März 1999 (1999-03-02) Ansprüche 1-7 Spalte 3, Zeile 25 -Spalte 8, Zeile 52 DE 21 44 325 A (MIM COMB SIDERURG GALATI) 15. März 1973 (1973-03-15) Seite 1, Absatz 1 -Seite 7, Absatz 4 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 09, 31. Juli 1998 (1998-07-31) -& JP 10 102197 A (NKK CORP), 21. April 1998 (1998-04-21) Zusammenfassung

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft errementioning, die geeignet ist, erien i Fromitaansproon zwistening of scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
- ausgeführt)

  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 

  "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26/09/2000

18. September 2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassi, E

2

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: ationales Aktenzeichen
PCT/CZ 00/00035

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28. November 1997 (1997-11-28) -& JP 09 184043 A (NIPPON STEEL CORP), 15. Juli 1997 (1997-07-15) Zusammenfassung		1-3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29. September 1995 (1995-09-29) -& JP 07 126797 A (NIPPON STEEL CORP), 16. Mai 1995 (1995-05-16) Zusammenfassung		1-3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen
PCT/CZ 00/00035

lm Recherchenberich ngeführtes Patentdokur		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 5876521	А	02-03-1999	US 5545269 A US 5900075 A BR 9509968 A CA 2207382 A CN 1168700 A EP 0796352 A JP 10509768 T WO 9617964 A	13-08-1996 04-05-1999 25-11-1997 13-06-1996 24-12-1997 24-09-1997 22-09-1998 13-06-1996	
DE 2144325	Α	15-03-1973	KEINE		
JP 10102197	Α	21-04-1998	KEINE		
JP 09184043	Α	15-07-1997	KEINE		
JP 07126797	- <b></b> -	16-05-1995	KEINE		